

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-059743
 (43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C03C 15/00
 B23K 26/18
 C03C 17/245
 C03C 23/00
 G02B 5/18

(21)Application number : 08-213391

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 13.08.1996

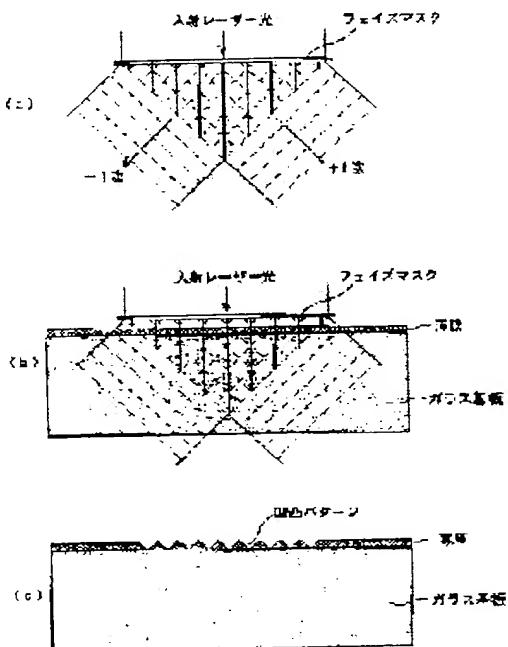
(72)Inventor : KOYAMA TADASHI
 TSUNETOMO KEIJI

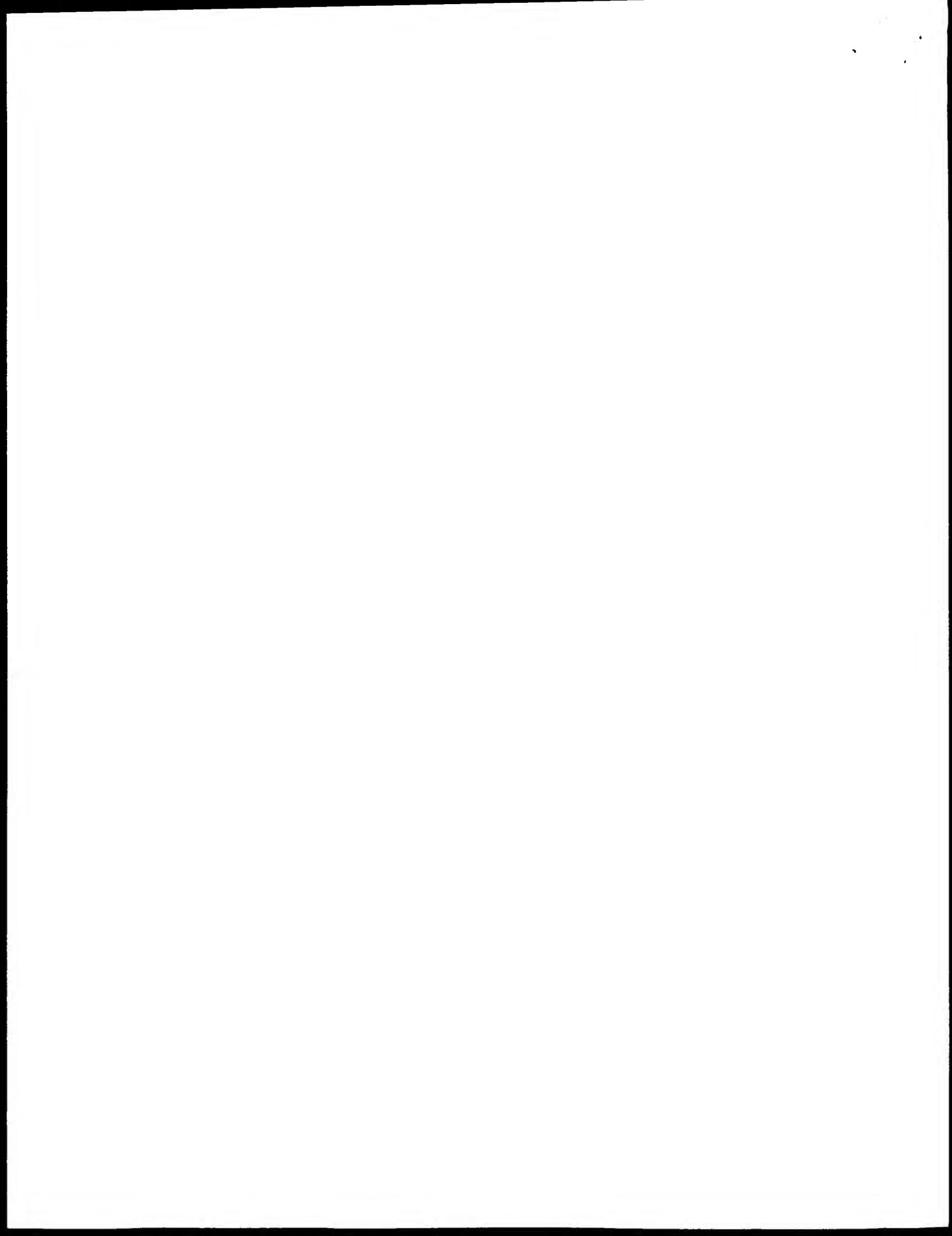
(54) LASER PROCESSING METHOD TO GLASS BASE MATERIAL AND DIFFRACTING TYPE
 OPTICAL ELEMENT OBTAINED BY THIS PROCESSING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form fine ruggedness on a glass substrate, etc., with a good accuracy by using a laser beam.

SOLUTION: A plus primary diffracted light beam and minus primary diffracted light beam are mainly made to emit when the laser beams are made incident to a phase mask. The periodic distribution of the light intensity distribution is obtained in the extreme vicinity of the emitting side of the phase mask by interference of these diffracted light beams. Then, the glass substrate, on which a thin film is formed, is set in a region where this periodic distribution of the light intensity is formed. As a result, the thin film is evaporated or ablated in accordance with the periodic light intensity, and thus, diffraction gratings having the same period as that of the light intensity are formed in such a form that the thin film is processed on the glass substrate.





特開平10-59743

4)公開日 平成10年(1998)3月3日

(1)特許番号	(2)識別記号	(3)審査整理番号	(4)日付	(5)技術表示箇所
0080-15-01		0080-15-01		A
8088-06-13		8088-06-13		
0080-17-045		0080-17-045		A
80-01		80-01		D
6023-5/13		6023-5/13		
審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)				

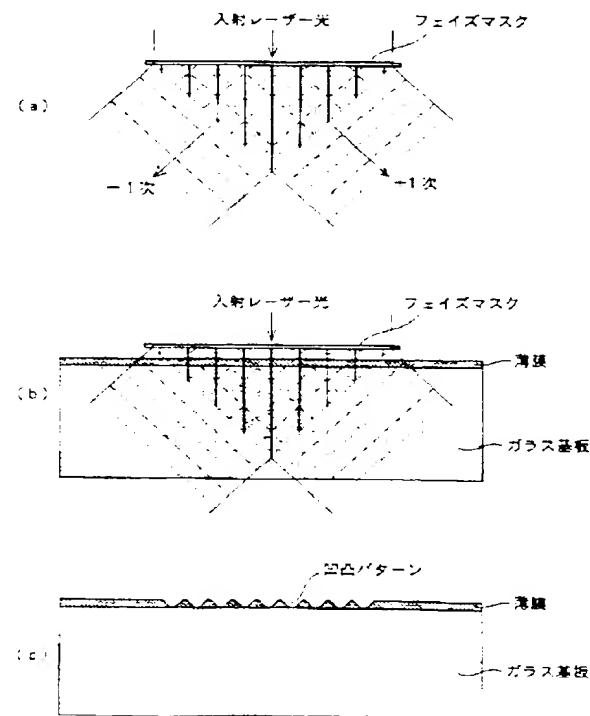
(1)出願番号	特願平5-213391	(2)出願人	0000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(2)出願日	平成5年(1993)8月13日	(3)発明者	小山 一正 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
		(4)発明者	常友 啓司 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
		(5)代理人	弁理士 小山 一有 (外1名)

(64)【発明の名称】ガラス基材に対するレーザ加工方法及びこの加工方法にて得られる回折型の光学素子

(65)【要約】

【課題】ガラス基板等の表面にレーザ光を用いて微細な凹凸を精度良く作成する。

【解決手段】フェイズマスクにレーザ光が入射すると、主として+1次の回折光と-1次の回折光が出射し、これらの回折光の干渉によりフェイズマスクの出射側の極近傍に周期的な光の強度分布が得られる。そして、この周期的な強度分布が形成された領域に、薄膜を成膜したガラス基板をセットした。その結果、当該周期的な光強度に応じて薄膜が蒸発或いはアブレーションし、光強度の周期と同一の周期をもつ回折格子がガラス基板上に薄膜を加工した形で形成された。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基材の表面上にガラス基材よりもレーザ吸収性に優れた薄膜を形成し、この薄膜に対し強度分布を有するレーザ光を照射し、前記薄膜にレーザ光のエッジキューを吸収させて溶融・蒸発若しくはアブリーションを起こさせて前記薄膜を、レーザ光の強度に応じて除去するようにしてレーザ加工方法において、前記薄膜は無機材料を主体とし、また薄膜の厚さまたはレーザ光の吸収係数を、薄膜を透過してガラス基材表面に到達するレーザ光の強度がガラス基材に溶融・蒸発若しくはアブリーションを起こせる閾値以下になる値に設定したことを特徴とするガラス基材に対するレーザ加工方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のガラス基材に対するレーザ加工方法において、前記レーザ光の吸収係数は、酸素欠損などの量論比のそれを意図的に導入する方法、欠陥を導入する方法、波長に対する吸収が高いイオンをトナーする方法、超微粒子を混合する方法、顔料を混合する方法、または有機色素を混合する方法のいずれかを適用することを特徴とするガラス基材に対するレーザ加工方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のガラス基材に対するレーザ加工方法において、前記レーザ光は周期的な光強度分布を有するレーザ光としたことを特徴とするガラス基材に対するレーザ加工方法。

【請求項 4】 請求項 3 に記載のレーザ加工方法において、周期的な光強度分布を有するレーザ光は、エレクトロマスクによって得ることを特徴とするガラス基材に対するレーザ加工方法。

【請求項 5】 請求項 3 に記載のガラス基材のレーザ加工方法において、前記周期的な光強度分布を有するレーザ光は、レーザ光を干渉せしめることによって得ることを特徴とするガラス基材に対するレーザ加工方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 5 に記載のレーザ加工方法において、前記薄膜は、金属酸化物、金属化合物、金属炭化物、半導体、シリコンを主体とするガラス、アルミニウム等の金属をダイヤモンドの刃で削る（ルーリング）ことにより原盤を得、これを元にしてエポキシ樹脂等で転写する方法。

【請求項 7】 光結合器、偏光器、分波器、波長フィルタ、反射器成いはモード変換器等に組み込まれる回折格子若しくはオロゴラムとして用いられる回折型の光学素子において、この回折型の光学素子はガラス基材の表面に形成したガラス基材よりもレーザ吸収性に優れた無機材料を主体とした薄膜に、周期的な光強度分布を有するレーザ光の照射によって形成された凹凸が設けられていることを特徴とする回折型の光学素子。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の回折型の光学素子において、前記レーザ光の照射によって形成された凹凸の凹部の深さとガラス基材の表面に形成した薄膜の厚さとが

等しいことを特徴とする回折型の光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明に属する技術分野】 本発明はガラス基材表面に微細な凹凸を形成するレーザ加工方法とこのレーザ加工方法にて得られる回折型の光学素子に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 ガラスは平坦性、加工精度、耐候性、耐熱性などの特性に優れているので、光通信等に用いる回折格子成いはデブリザして装置に組み込むマイクロレンズとして、ガラス基板の表面に微細加工を施したもののが知られている。

【0 0 0 3】 ガラス基材に微細加工を施すには、従来にあっては、フッ酸等のエッチャントを用いたウェットエッチャーニング（化学エッチャーニング）、成いはリアクティブイオンエッチャーニング等のトライエッチャーニング（物理エッチャーニング）によるのが一般的である。

【0 0 0 4】 しかしながら、ウェットエッチャーニングにあっては、エッチャントの管理と処理の問題があり、トライエッチャーニングにあっては真空容器等の設備が必要になり装置自体が大掛かりとなり、更に複雑なリオトロフィーフィルター技術によってバターンマスク等を形成しなければならぬ効率的でない。

【0 0 0 5】 また、市販の比較的安価に手に入れられる回折格子等の波長分離素子は、工業的には、アルミニウム等の金属をダイヤモンドの刃で削る（ルーリング）ことにより原盤を得、これを元にしてエポキシ樹脂等で転写する方法が採られている。

【0 0 0 6】 上記の工業的な回折格子の作製法では、大がかりなルーリング設備などが必要となるとともに、大量生産するには有機物の転写を得ない。しかしながら、有機物への転写は成形性はよいが、湿度、温度に対する耐性に限界がある。

【0 0 0 7】 一方、レーザ光は強力なエネルギーを有し、照射された材料の表面温度を上げ、照射された部分をアブリーション・爆発、成いは蒸発せしめて種々の加工を施すことが従来から行われている。特にレーザ光は極めて小さなスポットに絞ることができる所以、微細加工に適している。

【0 0 0 8】 そこで、複数のレーザ光を干渉せることで、周期的な光強度分布を有するレーザ光と、これを金属板等の被加工物表面に照射して微細加工を行う技術として、特開昭 56-42496 号公報、特開平 1-303818 号公報、特公平 7-4675 号公報、特公平 7-470382 号公報、特公平 7-51406 号公報、特公平 7-122479 号公報、特公平 7-9794 号公報、特公平 8-25045 号公報に開示されている。

【0 0 0 9】 このうち特に、特公平 6-25045 号公報にあっては、金属板等の被加工物上に、空気及び被加

二つよりも屈折率の高い導波路（薄膜）を形成し、この導波路にレーザ光を照射し、導波路中を伝搬する光と照射光との干渉作用で導波路に微細な凹凸を形成し、被加工材表面に彩色発色機能を持たせるようにしたものである。

【0011】また、村原正隆、也、志田祐次郎、第55巻

第1号（1993.1.31）、P.54には、有機高分子であるPMMA（ポリメチル・メタアクリレート）をガラス基板に浴び、その薄膜をニキシマレーザの干渉光を用いて、マスクレーショングにより直接有機薄膜の微細凹凸を作製したことが報告されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記先行技術のいずれも、基材表面に薄膜を形成し、この薄膜にレーザ光エネルギーを吸収せしめてアブレーション等を生じさせ、薄膜に微細加工を施すものであるが、レーザモニタリギーについての考慮がなされていない。

【0013】即ち、アブレーション等を生じさせるには一定以上の強度のレーザ光を照射しなければならないのは、從来から知られているが、基材表面に薄膜を形成した場合、薄膜を通して基材まで到達するレーザ光のエネルギーが基材にアブレーション等を生じさせるエネルギー（閾値）よりも大きいと、薄膜に微細な凹凸を形成するだけでなく、基材自体も加工してしまう。このように薄膜と物性が異なる基材も同時に微細加工されると、回折格子等の精度が要求される部材としては使用できなくなる。また、薄膜が有機高分子の場合には、耐候性、耐熱性に劣る不利もある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明に係るガラス基材に対する加工方法は、ガラス基材の表面上に当該ガラス基材よりもレーザ吸收性に優れた無機材料を主体とした薄膜を形成し、この薄膜に対し強度分布を有するレーザ光を照射し、前記薄膜にレーザ光のエネルギーを吸収させて溶融・蒸発若しくはアブレーションを起こさせて前記薄膜をレーザ光の強度に応じて除去するにあたり、薄膜の厚さまたはレーザ光の吸収係数を、薄膜を透過してガラス基材表面に到達するレーザ光の強度がガラス基材に溶融・蒸発若しくはアブレーションを起こさせる閾値以下になる値に設定し

た。

【0014】薄膜としては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、半導体、SiO₂を主体とするガラス、アクリルガラスまたはカラコロナイトガラスの單層あるいはこれらの組み合わせで多層に積層されたもの等が適当である。また薄膜の形成方法としては、シルエット法、スパッタリング法、真空蒸着法、液相転出法などの様々な方法が適用できる。

【0015】薄膜内をレーザ光が通過するときのエターナル損失率については、薄膜の厚さ及び吸収係数にて制御することができるか、予定の厚さを確保することの条件となる場合には、レーザ光の吸収係数を主として制御する、そして、吸収係数の制限方法としては、酸素欠損などの量論比のずれを意図的に導入する方法、欠陥を導入する方法、波長に対する吸収の高いイオンをドープする方法、超微粒子を混合する方法、顕料または有機色素を混合する方法等が挙げられる。

【0016】また、前記レーザ光として周期的若しくは規則的な光強度分布を有するレーザ光を用いることで、光結合器、偏光器、分波器、波長フィレタ、反射器成いはモード変換器等に組み込まれる回折格子やホログラム等の回折型の光学素子を製造することができる。尚、ガラス基材表面にも成する薄膜に対しレーザ光で凹凸を形成するにあたり、薄膜の凹部の底面にガラス基材が露出するまでアブレーション等を施すようにすれば、薄膜の厚さがそのまま回折型の光学素子の凹部の厚さになる。

【0017】周期的な光強度分布を有するレーザ光は、マスクや複数本のレーザ光を干渉せしめることによって得ることができ、ガラス基材表面に形成される周期的な凹凸の断面形状は、レーザ光のバルスエネルギーにて制御することができる。また、規則的な光強度分布を有するレーザ光は、網目状マスク等を用いることで得ることができます。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例と比較例を並行回面に基づいて説明する。尚、実施例と比較例について主要な項目について比較した（表）を以下に示す。

【0019】

【表】

実施例	照射エネルギー J/cm ² · pulse	薄膜の種類	膜の厚さ (nm)	膜の吸収係数 cm ⁻¹	膜の透過率	基板に到達する エネルギー J/cm ² · pulse	基板吸収係数 cm ⁻¹	基板閾値 J/cm ² · pulse	加工性
実施例 1	4.14	Ag-SiO ₂ 膜	315	46.212	0.23	0.95	0.3081	約8~10	○
実施例 2	"	"	297	23.877	0.49	2.0	"	"	○
実施例 3	"	"	276	10.767	0.74	3.1	"	"	○
実施例 4	"	"	290	6.490	0.83	3.4	"	"	○
実施例 5	"	"	164	2.235	0.96	3.9	"	"	○
実施例 6	実施例 1 と同じ試料使用。フェイズマスク使用。照射条件等は同じ。								
実施例 7	4.14	TiO ₂ 膜	50	46.060	0.79	3.2	0.1566	約8~9	○
実施例 8	"	GeO ₂ 膜	160	7.555	0.89	3.6	"	"	○
実施例 9	"	Ag-TiO ₂ 膜	340	58.000	0.13	0.57	0.3081	約8~10	○
実施例 10	"	R ₆ G-SiO ₂ 膜	120	32.000	0.67	2.7	"	"	○
比較例 1	9.0	SiO ₂ 膜	315	0.001以下	0.99以上	ほぼ9.0	0.3081	約8~10	×
比較例 2	4.14	Ag-SiO ₂ 膜	290	6.490	0.83	3.4	377	3.5	△
比較例 3	"	"	164	2.235	0.96	3.9	"	"	×

【0020】(実施例1) ソーダライムガラス上に、Agコロイドが分散したSiO₂薄膜を形成した。形成方法は、スパッタ法で、SiO₂ターゲットと銀金属のチップをターケット上に置き、同時にスパッタした。スパッタ条件を以下のように設定し成膜した。また、ターケットは下置きで、5インチ、20インチの石英ターゲットを用い、その上に銀の円盤状のチップ(直径約4mm)を3-2個、分散させて置いた。

スパッタ条件

ガス流量: 酸素 3 sccm, アルゴン 9.7 sccm

スパッタ時圧力: 2.8 × 10⁻³ Torr

入射電力: 3.0 kW

基板: ソーダライムガラス

得られた薄膜は、茶色に着色しているが、表面は平滑で付着力も強く、クリアな膜が得られた。5分間の成膜時間で膜厚は315 nmであった。また、膜中の銀の濃度をXPS(X線電子分光法)で測定したところ、0.94原子%であった。薄膜の吸収スペクトルを測定すると、340 nm付近に吸収ピークが存在し、これは銀の超微粒子(コロイド)のプラズモン吸収と考えられる。ガラス中に銀の超微粒子が成膜時に生成したものと考えられる。

【0021】このガラス上の薄膜を、図1に示す光学系でアブレーションを行い、微細加工を行った。図1に示す光学系は、1つのシリガルモードリザビームを2つに分け、その光を再びガラス薄膜上で焦点を結ばせるようにし、その半径により強度が周期的に変化するパルスを形成して照射した。使用したレーザはNANO-AIGレーザでパルス幅が10 ns、繰り返し周波数が10 Hz。使用波長は第3高調波の355 nm。照射エネルギーは各々のビームに分ける前は、約1.10 mJ/pulseは150 mJのエネルギーであった。ビームは50%のビーム

スプリッターでわけ、石英のレンズを通過させた後、サンプル表面上で2つのビームを重ね合わせ、干渉縞を生じさせ、周期的な光強度分布の状態を形成させた。レーザビームの間の角度は約10°であった。試料上のビーム径は2 mmであり、エネルギー密度は4.14 J/cm² · pulseになる。このエネルギーは薄膜がアブレーションするエネルギーをあらかじめ測定し、そのエネルギーよりも高めに設定したものである。

【0022】加工を行った膜を、光学顕微鏡、電子顕微鏡で観察した。図2-(a)は1000倍の光学顕微鏡写真、(b)は同写真に基づいて作成した図、図3-(a)は3500倍の走査型顕微鏡写真、(b)は同写真に基づいて作成した図である。これらの図から、膜に約1 mmの周期的な凹凸が形成されているのを確認できる。

【0023】この実施例での355 nmにおける薄膜の吸収係数は、4.6, 21.2 cm⁻¹であった。またソーダライムガラス基板の吸収係数は、3081 cm⁻¹であった。また、薄膜の吸収係数と厚さから計算した基板に到達するエネルギーは約9.5 J/cm² · pulseであった。

【0024】一方、カーフのアブレーション閾値を実験的にもとめた。照射エネルギーを上げながら、アブレーションした時点でのエネルギーを記録した。パワー密度を計算するためには、アブレーション痕の面積が必要であるが、照射痕周辺の割れが激しく正確に求めることはできなかった。むしろ手で面積から求ると、少ないとても本実験のレーザでは約1.0 J/cm² · pulseであった。したがって、基板に到達するエネルギーは基板のアブレーション閾値以下であり、優先的な薄膜にアブレーションが起こり、このような微細な加工性を可能にしたものと考えられる。

【0025】(比較例1) 実施例1と同様の工程で、S

(1) 薄膜をジーダラルムガラス基板上に形成した。この場合、ターゲット上には銀は置らず、S:Oのみの薄膜が形成できるようにした。得られた薄膜を、実施例1と同様の光学系を用いてレーザ加工した。その結果、薄膜の選択的加工はできず、基板とともにアブレーションが起つた。このときのエネルギーは 0.01 J/cm^2 、 $E = 1 \text{ mJ}$ であった。また、吸収係数を測定すると、基板の吸収係数は実施例1と同じであるが、S:O膜は約 0.1 、 1 cm^{-1} 以下であり、基板よりも吸収係数が低かつた。また、基板に到達するエネルギーも、ほぼ基板のアブレーション閾値に近く、有効な加工ができなかつたものと考えられる。

【0.0.0.6】(実施例2、3、4、5) 実施例1と同様に、ジーダラルムガラス上に、アモロコロイドが分散したS:O薄膜を形成した。スパッタ条件は、銀のターゲット強度、スパッタ電力を調整し、銀の混合濃度を変化させた。この実施例の要点を、前記(表)にまとめた。銀の濃度が下かるにしたがつて、膜の吸収係数が低下した。この薄膜付きガラスを、実施例1と同様な方法で干渉光を用いたアブレー¹⁰ンを行つた。その結果、実施例1と同様に、膜面に周期的構造ができ、回折格子としての機能を發揮した。これらの薄膜は、(表)からわかるように、すべて吸収係数が基板より高く、なおかつ基板に到達するレーザエネルギーは基板のアブレーション閾値よりも低くなつてゐる。

【0.0.0.7】(比較例2、3) 実施例4、5と同じ条件でアモロコロイド混合したS:O膜を作製した。これは実施例4、5の成膜時に同時にチャージバーに入れられたもので、膜の特性は完全に同じになるように配慮した。ただし、基板は実施例1～5に用いたものよりも、低いアブレーション閾値 3.5 J/cm^2 、 $E = 1 \text{ mJ}$ の材料を用いた(表参照)。この基板は、ガラスマトリクス中に 0.05% の Fe_2O_3 などの超微粒子が分散されたもので、ジーダラルムガラスフィルターとして古く用いられているものである。作製した薄膜付ガラス基板を実施例1と同じ条件でアブレーションを行つた。その結果、比較例2ではかるうじて回折格子の加工性が見られたが、比較例3では基板のターメリがまり、良好な加工性は得られなかつた。このガラス基板の 3.5 J/cm^2 の波長に対する加工閾値は 3.5 J/cm^2 である。その吸収係数は 3.7 cm^{-1} であった。比較例3での膜の吸収係数は 6.4 cm^{-1} である。基板よりも吸収係数が高い。また薄膜を透過し基板に到達するエネルギーは、 3.4 J/cm^2 で、からうじて基板のアブレーション閾値以下であった。一方、比較例3での膜の吸収係数は 0.035 cm^{-1} である。基板の吸収係数 3.7 cm^{-1} より高いが、基板に到達するエネルギーは 3.4 J/cm^2 とみており、基板のアブレーション閾値に到達してはいた。したがつて、この点が、比較例3における加工性を失わせた要因と考えられる。実施例5と比較例3は同じ薄膜であるが、基板の

閾値の違いによりこのような差が生じたものと考えられる。

【0.0.0.8】(実施例6) 実施例2で用いた同じ試料に対して、図4に示す装置を用いて回折格子を製造した。具体的には、上記のガラス基板の上に Ag-SiO_2 膜を成膜した面に、スベーザを介して回折格子を作成したアモロコロイドマスクを備えた基板を配置し、レーザ光を照射した。フェイズマスクにレーザ光が入射すると、図5(1)に示すように、主として10次、0次、-10次を含む複数の回折光が反射し、これらの回折光の干渉によってフェイズマスクの出射側の極近傍に周期的な光の強度分布が得られる。ここで、本実施例のフェイズマスクは回折格子周期： $1.05 \mu\text{m}$ 、回折格子深さ：約 0.50 nm 、サイズ： $1.0 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ (QPS Technology Inc.製)を使用した。そして、この周期的な強度分布が形成された領域に、図5(1)に示すように、薄膜を成膜したガラス基板をセットした。その結果、図5(2)に示すように、当該周期的な光強度に応じて薄膜が発光或いはアブレーション、光強度の周期と同一の周期をもつ回折格子がガラス基板上に薄膜を加工した形で形成された。ガラスの閾値と薄膜の閾値の関係は実施例1、2で述べたものと同じ条件である。

【0.0.0.9】尚、使用したレーザ光は、実施例1と同様に Nd:YAG レーザの第3高調波である 3.55 nm の光とした。パルス幅は約 1.0 nsec 、繰り返し周波数は 5 Hz であった。またレーザ光の1パルスあたりのエネルギーは、レーザのQスイッチのタイミングを変えることで調整が可能であり、 $1.1 \text{ mJ}/\text{pulse}$ より $1.0 \text{ mJ}/\text{pulse}$ のエネルギーで、ビーム直径は約 1 mm である。加工に適するように、レーザのエネルギー密度を増加させるため、レーザのエネルギー密度を増加させるため、レーザ光を焦点距離 2.50 mm のレンズで取り込んでガラス基板上のビームサイズが約 2 mm になるようとした。

【0.0.0.10】上記によって形成された回折格子のこところで、本実施例においてはスベーザによってフェイズマスクとガラス基板との間隔が約 $0.1 \mu\text{m}$ となるようにしてある。これは、ガラス基板表面からの蒸発物がフェイズマスクに付着するのを極力防ぐためである。この間隔自由度は任意である。例えば 0.1 J/cm^2 のエネルギーが重要な範囲内ならば、フェイズマスクとガラス基板を密着させても回折格子は作製できる。フェイズマスクとガラス基板との間に $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の程度の厚さの石英板を挟み密着させてレーザ照射を行つて場合も、本実施例と同様に回折格子が作製できた。フェイズマスクは繰り返し使用されるものであり、その汚れを防ぐことは重要である。したがつてスベーザを介在させることは有効な手段である。

【0.0.0.11】(実施例7) こちらと呼ばれるガラス酸素ガラスを基板として、電子ビーム蒸着法で SiO_2 の $0.1 \mu\text{m}$ の薄膜を形成した。これら薄膜を実施例1と同様の

方法でレーザ加工を施すと、同様に周期的構造が形成できた。したがって、これらの薄膜の加工閾値は4.14 nmよりも低いことがわかる。B-E7ガラスの3.5 nmにおける加工閾値は、8から9.3 nm²であり、TIO_xの吸収係数(4.5~6.0 cm⁻¹)と膜厚から換算した透過エネルギーは3.2 J/cm²から、吸収係数は7.5~9.0 cm⁻¹で透過エネルギーは3.6 J/cm²となつた。したがって、基板の加工閾値はこれらの値よりもはるかに高い、安定して薄膜のレーザ加工ができるものと考えられる。また、TIO_x薄膜はガラス質であるが、TIO_xは結晶化しており、アナターセ構造の結晶型を持っていることがX線回折結果から明らかになつた。従つて、本発明はガラス性の薄膜に限らず、結晶性の薄膜にも適用でき、請求項に示した用件を満たすことが必要であることがわかった。

【0032】(実施例9) ソーラライムガラスの上に、ノルゲル法により、膜中に金コロイドが分散したTIO_x薄膜を形成した。薄膜作製における主材料は、チタンテトラブチルキシト(TTB)で、これに4倍の当モル量のアセチルアセトニ(AA)を混合した。これは、ノルゲル反応の主反応である、水の加水分解を促進するに進ませ、良質な薄膜を形成するのに役立つ。加水分解反応液として、NaAcO₂を0.1~1.6 mol/Lの濃度で溶解した水溶液を用いた。TTBを1.2 mol/L、希釈のためのエタノールを1.2 mol/L、AAを4 mol/L、NaAcO₂水溶液を3 mol/L混合し、30分攪拌・反応させた後、ガラス基板上にドロップ法で塗布した。塗布後、空气中400℃、15分加熱し、残存有機物を蒸発させ、強固な膜とした。またこのとき、金の超微粒子が析出し、薄膜はブルーに変色した。これは、TIO_x膜中の金超微粒子のガラスモノ吸収に起因している。塗布と熱処理を3回繰り返し、3.40 nmの厚さの薄膜を得た。この薄膜を、実施例1と同じ光学系と照射エネルギーを用いて回折格子を作製した。その結果、同様に周期的構造がガラス基板上に形成できた。この薄膜の吸収係数は3.5~5.0 nmにおける吸収係数は3.8~4.0 cm⁻¹であり、基板まで到達するエネルギーは0.5~7.5 J/cm²と見積もられ、基板閾値よりもはるかに低い値であった。この薄膜は非晶質であるが、主成分は実施例1で示したのと同一である。本実施例では実施例7の膜よりも吸収係数が大きくなつており、金超微粒子のような超微粒子を材料中に分散する事により、吸収係数を調整することが可能であることを示している。

【0033】(実施例10) ガラス薄膜を得る方法として、液相中でTIO_xを析出させる方法がある。そのような方法として、A. Hidemoto et al. (Applied Surface Science) Volume 148/149 (1991) 405に示されている、L.P.D法(Liquid Phase Deposition: 液相成膜法)が知られている。L.P.D法を用いTIO_x中に有機色素の一つである、ローダミン6G (R6G)を混合して、ソーラライ

ムガラス基板上に成膜した。薄膜の作製は以下のように行った。まず、珪藻土酸(H₂SiF₆)溶液にR6Gガラスを入れ、飽和溶液とする。このとき珪藻土酸の濃度は3 mol/Lにした。飽和後、この溶液にR6Gを0.1~2 mol/Lの濃度になるように混合した。そこでガラス基板を液中にし、さらにアルミニウム片をいれた。アルミニウム片は、SiO₂で飽和している珪藻土酸の平衡を、SiO₂が析出する方向へ動かす働きがあり、ガラス基板上にSiO₂薄膜を析出させる。このとき、色素が混合されているため、色素もガラス薄膜中に導入された。得られた薄膜は、赤色で、明らかにローダミン色素が膜中に導入されたことがわかった。この薄膜を、実施例1と同じ光学系と照射エネルギーを用いて回折格子を作製した。その結果、同様に周期的構造がガラス基板上に形成できた。しかしながら、付着力が弱いせいか、一部は膜が残らず、ガラス基板が露出する部分があった。この薄膜の吸収係数は3.5~5.0 nmにおける吸収係数は3.8~5.0 cm⁻¹であり、基板まで到達するエネルギーは0.5~7.5 J/cm²と見積もられ、基板閾値よりもはるかに低い値であった。

【0034】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、ガラス基板等の基材に直接レーザ光を照射して加工するのではなく、基材表面に基材よりもレーザ吸収性に優れた薄膜を形成し、この薄膜に対してレーザ光を照射して薄膜を微細加工するようにしたので、半導性に乏しいAlとSiを発光源とするエキシマレーザによらなくとも、Nd:YAGレーザ等の安価で使いやすい固体レーザで得られ、しかもガラスに対する直接の加工には使用できないと考えられる1.064 nm、その高調波の532 nm、355 nm、266 nmの波長を用いることが可能となる。

【0035】また、薄膜は無機材料を主体としたので、耐環境性に優れた製品が得られ、更に、薄膜の厚さ若しくはレーザ吸収係数を調整して基板に到達するエネルギーが、基板の加工閾値よりも低くなるようにしたため、薄膜部分のみを微細加工することができ、高精度の製品を得ることにができる。

【0036】また、薄膜が形成する凹凸の凹部にガラス基材表面が露出するまでアブレーティョン等によって薄膜部分を除去するようにすれば、回折型の光学素子の凹凸の厚さを薄膜の厚さでコントロールすることができる。高精度の光学素子を簡単な方法で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】：レーザ干渉を利用して本発明方法で回折格子を製造する装置の概略図

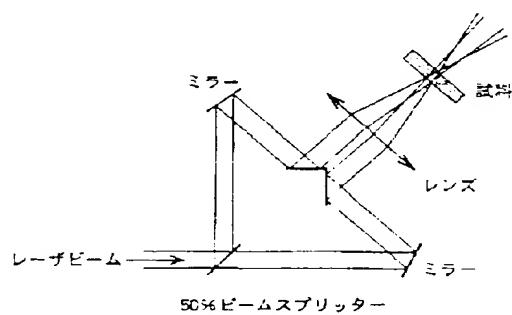
【図2】：(a)は散紙加工後の薄膜表面の光学顕微鏡写真(1000倍)、(b)は同写真に基づいて作成した図

【図3】：(a)は微細加工後の薄膜表面の走査型顕微鏡

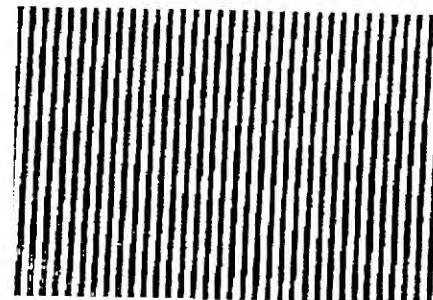
写真 3-5 (1)倍 (a) (b) は写真に基づいて作成した図

【図 4】フェイズマスク用いた本発明方法で電子を観察する装置の概略図

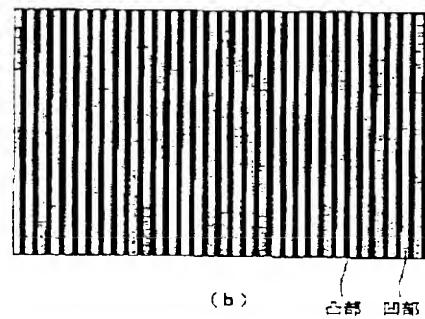
【図 1】



【図 2】

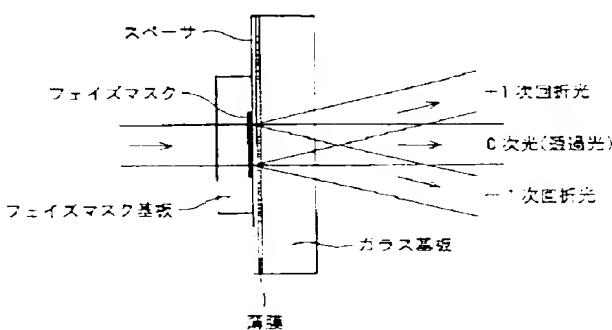


(a)

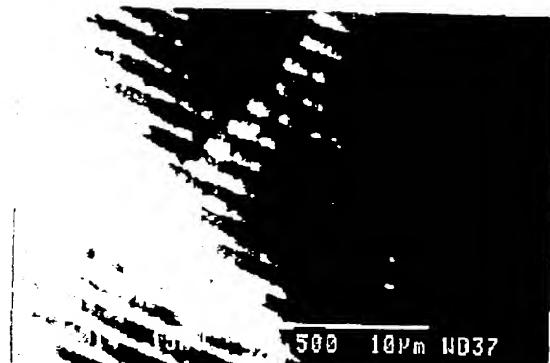


(b) 凸部 凹部

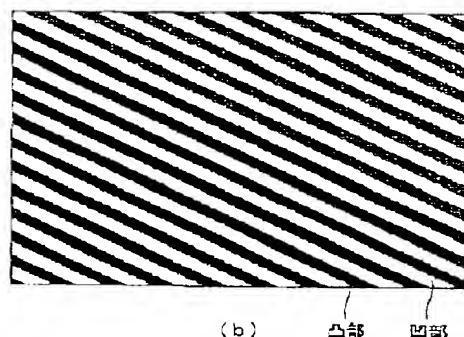
【図 4】



【図 3】



(a)



(b) 凸部 凹部

【図 5】

